

Ref 'O' 10/735, 421

DERWENT- 1978-48905A
ACC-NO:

DERWENT- 200392
WEEK:

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High purity carbon mon:oxide obtd. from mixed gas - by
contacting with cuprous aluminium tetra:chloride soln. in
aromatic hydrocarbon, then with zeolite and methanol

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO[NISY]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0136731 (November 12, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>53060892</u>	A May 31, 1978	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C01B031/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 53060892A

BASIC-ABSTRACT:

The method comprises (i) contacting the mixed gas with an aromatic hydrocarbon soln. of cuprous aluminium tetrachloride to obtain a complex soln. of carbon monoxide and cuprous aluminium tetrachloride, (ii) stripping the complex soln. to recover carbon monoxide, (iii) contacting carbon monoxide thus recovered with aromatic hydrocarbon under a high pressure, (iv) passing it through synthetic zeolite packed bed to remove impurities, and (v) contacting it with methanol of 30-50 degrees C to obtain highly pure carbon monoxide.

TITLE- HIGH PURE CARBON MONO OXIDE OBTAIN MIX GAS CONTACT CUPROUS
TERMS: ALUMINIUM TETRA CHLORIDE SOLUTION AROMATIC HYDROCARBON
ZEOLITE METHANOL

DERWENT-CLASS: E36 H09

CPI-CODES: E31-N05; E31-P02; E35-A;

CHEMICAL- Chemical Indexing M3 *01* Fragmentation Code C800 C730
CODES: C108 C106 C803 C802 C807 C805 C801 C550 N160 Q412 Q417
Q419 M720 M411 M902

Chemical Indexing M3 *02* Fragmentation Code A940 A980
C730 C100 C803 C806 C807 C805 C804 C801 A313 A429 C017
N160 Q431 M740 M750 M782 Q508 R023 R024 M411 M902

Chemical Indexing M3 *03* Fragmentation Code A111 A940
C108 C803 C802 C807 C805 C804 B720 B114 B701 B712 N160
Q431 M740 M750 M782 Q508 R032 R035 R036 R021 R022 R023
R024 M411 M902

Chemical Indexing M3 *04* Fragmentation Code A300 A313
A429 A940 A980 A990 C000 C017 C100 C730 C801 C803 C804
C805 C806 C807 M411 M740 M750 M782 M903 N160 Q431 Q508
R023 R024

Chemical Indexing M3 *05* Fragmentation Code A111 A940
A990 B114 B701 B712 B720 C108 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M740 M750 M782 M903 N160 Q431 Q508 R021 R022 R023
R024 R032 R035 R036

公開特許公報

昭53—60892

51 Int. Cl.²
C 01 B 31 18

識別記号

52 日本分類
15 B 61序内整理番号
7451 -41

43 公開 昭和53年(1978)5月31日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

54 --酸化炭素の精製方法

奈良市法蓮佐保田町1980番地の
2

21 特 願 昭51-136731

71 出 願 人 日本合成化学工業株式会社

22 出 願 昭51(1976)11月12日

大阪市北区神田町40の4

72 発 明 者 冬木卯三郎

明 細 書

1 発明の名称

一酸化炭素の精製方法

2 特許請求の範囲

一酸化炭素を含有する混合気体を四塩化アルミニウム第一銅の芳香族炭化水素溶液と接触させて混合気体中の一酸化炭素を一酸化炭素-四塩化アルミニウム第一銅錯体溶液として気体から分離し、該錯体溶液から一酸化炭素を脱離回収するに際して、回収された一酸化炭素をまず加圧下に芳香族炭化水素と接触せしめ、ついで合成ゼオライトの充填層を通して一酸化炭素に含まれる微量不純物を吸収せしめ、最後に温度30～50℃のメタノールと接触せしめることを特徴とする一酸化炭素の精製方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、一酸化炭素を含有する混合気体から高純度の一酸化炭素を回収する方法に関する

ものである。

一酸化炭素はホスゲン、酢酸などの合成原料として重要な物質であり、一般には発生源ガス、水性ガス、重油分解ガス、転炉ガスなどに他の気体とともに含有されている。これら混合気体中における一酸化炭素の含有量は約10～70容積%であり、一酸化炭素以外にも比較的多量の窒素、水素、炭酸ガス、および少量の酸素、硫化物、不飽和脂肪族炭化水素などの多種類の気体が混合しており、そのまま合成原料として使用する例は少なく、分離、精製して使用するばあいが多い。これら混合気体から一酸化炭素を分離、精製する方法としては、従来はアンモニア性炭酸銅、蟻酸銅、酢酸銅などの溶液に一酸化炭素を吸収させる方法あるいは深冷分離法が知られているが、前者は少量の一酸化炭素の分離には好都合であるが比較的高圧でかつ耐蝕性の分離設備を要し、多量の一酸化炭素の分離法としては適当ではなく、また後者の方法では窒素など一酸化炭素の沸点との差が小さい気体を含有する混合気体のばあいには不

利であり、さらにいずれの方法でも炭酸ガスはあらかじめ除去しておかなければならないなど必ずしもすべての場合に実用化可能であるとは云えない。

しかるに近時四塩化アルミニウム第一銅の芳香族炭化水素溶液が一酸化炭素と定量的に錯体を生成し、かつ該錯体からの一酸化炭素の脱離も容易であるという新規な事実にもとづいて簡単な装置により経済的かつ安全に一酸化炭素を分離する方法が提案された。(日本特許第675746号)

本発明者はかかる方法の実用化について検討を重ねた結果、たしかに該方法は前記のごとき、すぐれた特長を有するものの、エチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類も一酸化炭素と同様に錯体を生成するので、これら不純物との分離が困難なこと、一酸化炭素の脱離工程において溶剤として使用したベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素が微量混入することは避けられず、また僅かな水分の混入によって副生した塩化水素が一酸化炭素中に混入し、用途によ

(3)

くことを見出し、本発明を完成するに至ったのである。本発明の方法によれば前記のごとき四塩化アルミニウム第一銅法の特長は何等損なうことなく、しかもこの方法では除去困難なエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類の微量不純物を効率的に除去することが可能となり、さらに微量混入する芳香族炭化水素類、塩化水素あるいは硫化物等の不純物を大巾に除去しうるのである。

また一酸化炭素中に含まれる微量のエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類は多量の芳香族炭化水素類と加圧下に接触せしめればこれ単独でも吸収除去することは可能であるが、かかる方法では一酸化炭素も芳香族炭化水素類に吸収され損失となるのに対し、芳香族炭化水素類による吸収とつづく合成ゼオライトによる処理との組合せにより芳香族炭化水素類の使用量を10程度に減少せしめても塩化水素および微量の不飽和炭化水素類を除去できるという利点がある。

さらにエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類および塩化水素を除去したのちの一酸化炭

(5)

ではかかる微量のエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類、芳香族炭化水素および塩化水素などの混入が障害となるばあいもあるなどの問題点があり、その解決手段が必要である。

かかる一酸化炭素の精製法として、活性炭に吸着せしめる方法が考えられるが、これら不純物を同時に0.1～5 ppm程度まで減少させることは困難である。

本発明者はかかる問題点を解決すべく種々検討を重ねた結果、前記のごとき特定の方法によって回収された一酸化炭素をまず加圧下に芳香族炭化水素と接触せしめて一酸化炭素に含まれる微量不純物、主として塩化水素、ならびに一部のエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類をこれに吸収せしめ、ついで合成ゼオライト例えばユニオンカーバイド社のモレキュラシーブスーA型の充填層を通して微量のエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類をとりのぞき、さいごに温度30～50℃のメタノールと接触させるという簡単な方法で経済的に高純度の一酸化炭素がえられる

(4)

素に同伴する少量の芳香族炭化水素類はメタノール洗浄後それがメタノールと最低共沸を形成するので蒸溜によって容易に分離され、精製メタノールは再使用できるという特長を有する。またメタノールを最後の吸収溶剤として選択するメリットは、精製された一酸化炭素を酢酸の合成原料として使用する場合にメタノールも合成原料となるので一酸化炭素にメタノールが混入することはいかなる支障にならないという点にある。以上述べたごとく本発明は各単位操作を特定の順序に組合せて処理することによって顕著な効果を発揮しうるのである。

本発明の前提となる四塩化アルミニウム第一銅による一酸化炭素の分離、回収について説明する。

一酸化炭素を少なくとも1モル%含む混合気体を四塩化アルミニウム第一銅の芳香族炭化水素溶液と接触せしめる。芳香族炭化水素としてはベンゼン、トルエン、キシレンの単独または混合物が使用される。四塩化アルミニウム第一銅は通常約20～70重量%の濃度で含有されている。

(6)

接触条件としては温度 $-10 \sim -40^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $1 \sim 15$ 気圧の範囲が適当である。吸収装置としては一般に充填塔が使用される。かかる操作によって混合気体中の一酸化炭素は選択的かつ定量的に四塩化アルミニウム第一銅と錯体を形成して混合気体より分離される。かくしてえられた錯体溶液は、ついで放散塔に移し、大気圧より低い圧のもとにおくかまたは約 $25 \sim 115^{\circ}\text{C}$ において不活性気体と接触させることによって錯体は分解し、一酸化炭素を回収し、四塩化アルミニウム第一銅溶液は循環使用する。

かくして回収された一酸化炭素は通常、芳香族炭化水素類を $100 \sim 2000$ ppm、塩化水素を $1 \sim 10$ ppm、エチレン $500 \sim 5000$ ppm、アセチレン $1 \sim 500$ ppm程度含有している。

本発明の方法においては、かくして回収された一酸化炭素をまず加圧下に芳香族炭化水素と接触せしめ主として塩化水素、ならびに一部のエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類を芳香族炭化水素に吸収せしめ、一酸化炭素から分離する。

(7)

族炭化水素洗滌塔に循環再使用される。

芳香族炭化水素洗滌塔の塔頂を出た気体はついで同じ圧力下で完全に脱凝された合成ゼオライト例えばユニオンカーバイト社製のモレキュラシーブス-A型、なかんずく4Aを充填した塔を通して微量のエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類を選択的にとりのぞくことができる。モレキュラシーブス充填塔の温度は $0 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $-10 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当で前記の芳香族炭化水素洗滌塔の温度と同じがよい。モレキュラシーブス充填塔は普通、二基を定期的に交互に切替えて使用する。即ちエチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類を吸着したモレキュラシーブス充填塔は 350°C 以下に加熱した窒素ガスを定められた時間通して、エチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素類を脱着したあと、冷却して再使用される。

かくして回収された一酸化炭素をついでメタノールと接触せしめる。メタノールの温度は $30 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $0 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当

芳香族炭化水素としては、トルエン、キシレン等の単独または混合物がいずれも使用しうるが、四塩化アルミニウム第一銅の溶剤に使用したと同種のものを使用するのがよい。芳香族炭化水素の温度は $0 \sim -50^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは $-10 \sim -30^{\circ}\text{C}$ の範囲が適当である。また圧力は常圧 \sim 数十気圧、なかんずく $10 \sim 40$ 気圧の加圧下が適当である。一般には濡れ壁、充填または棚段構造の洗滌塔の塔底に放散塔より出た一酸化炭素を導入し、塔頂より芳香族炭化水素を供給し、向流接触せしめる。該芳香族炭化水素洗滌塔の塔頂からは一酸化炭素を主成分とし、少量の芳香族炭化水素、エチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素などの不純物を含有する気体がえられる。塔底からは塩化水素、エチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素などの不純分を吸収した芳香族炭化水素が回収される。この不純分を吸収した芳香族炭化水素は常圧の放散塔塔頂に導き、塔底から不活性気体を吹込み吸収した上記不純物を芳香族炭化水素から取除く。このようにして精製された芳香族炭化水素は芳香

(8)

である。圧力は前記の芳香族炭化水素洗滌塔およびモレキュラシーブス充填塔と同じ圧力下が好ましい。

一般には濡れ壁、充填または棚段構造の洗滌塔の塔底に原料ガスを導入し、塔頂よりメタノールを供給し向流接触せしめる。塔頂より高純度の一酸化炭素を回収する。塔底からは芳香族炭化水素、微量の硫化カルボニルなどの不純物を吸収したメタノールが回収される。これは必要に応じて連続的またはバッチ方式によって蒸溜して共沸組成として芳香族炭化水素を分離し、精製されたメタノールは再使用される。

かくしてえられた一酸化炭素は本発明の精製法によって芳香族炭化水素がはじめの $\frac{1}{2000}$ 程度、塩化水素は $\frac{1}{100}$ 程度、エチレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素は $\frac{1}{1000}$ 程度に減少し極めて高純度のものとなる。

次に実施例をあげて本発明の方法を詳細に説明する。

実施例 1

(9)

四

一酸化炭素 60%、窒素 39.7%、およびエチレン 0.3% の組成を有する混合気体を毎時 11.5 Nm³、6 ㎏ の加圧下に 10% のリング状充填物を約 5 m 充填した内径 1¹/₂ インチの充填塔（一酸化炭素吸収塔）の塔底部に導入し、該充填塔の塔頂より温度 40℃ の四塩化アルミニウム第一銅のトルエン溶液を毎時 10 L の割合で仕込み、向流接触させて塔底より錯体溶液を抜き出した。該錯体溶液を 10% のガラス製リングを約 5 m 充填した内径 1¹/₂ インチの放散塔の塔頂部に導入し、塔頂部 120℃、塔底部 135℃、塔底圧 0.7 ㎏ に調整して、塔頂より一酸化炭素を回収した。該一酸化炭素はブラインコンデンサーで 0℃ に冷却し、凝縮液を分離した。原料混合気体中の 98% の一酸化炭素が回収され、えられた一酸化炭素はトルエン 1%、塩化水素 1 ppm、エチレン 0.28% を含有していた。この一酸化炭素を 30 ㎏ に圧縮し、温度 -20℃ に冷却したのち、内径 4.5 ㎏ の実験用キャップ塔（段数 20 段）の塔底に仕込み、塔頂より -20℃ のトルエンを約 10 L/時の割合で

00

Nm³ の速度で実施例 1 のトルエン洗滌塔に仕込み、実施例 1 と同じ条件でトルエン洗滌塔、モレキュラシープス充填塔、メタノール洗滌塔を直列に通した。精製一酸化炭素はメタノール 0.13%、トルエン 0.1 ppm、エチレン 3 ppm、アセチレン 1 ppm 含まれており、塩化水素は検出されなかった。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社

特開昭53- 60892(4)
導入し、向流接触せしめ、塩化水素及び一部のエチレンの吸収を行なった。さらに、この塔頂ガスをこの塔と直列に設置され、-20℃ に冷却されたユニオンカーバイト社のモレキュラシープス-4 A を 25 ㎏ 充填した塔に通して、残りのエチレンの吸収を行った。

さらに、このモレキュラシープス充填塔をでた気体をこの塔と直列に設置され、10% のガラス製リングを約 4 m 充填した内径 2 インチのメタノール洗滌塔の塔底部に導入し、塔頂より温度 0℃ に冷却した精製メタノールを約 5 L/時の割合で仕込み向流接触せしめ、塔頂より精製された一酸化炭素をえた。

かくしてえられた一酸化炭素はメタノール 0.12%、トルエン 0.1 ppm、エチレン 3 ppm 含まれており、塩化水素は検出されなかった。

実施例 2

一酸化炭素中にエチレン濃度が 2,000 ppm、アセチレン濃度が 500 ppm、塩化水素が 5 ppm になるように調製した気体を 30 ㎏ に圧縮して毎時 7

02